

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-345762

(43)Date of publication of application : 01.12.1992

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 03-118962

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 24.05.1991

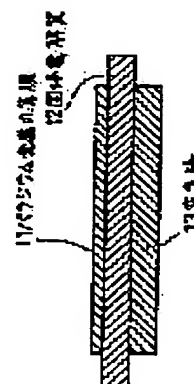
(72)Inventor : MATSUSHIMA TOSHIO  
OGATA TSUTOMU

## (54) GAS SEPARATING FILM TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To restrain deterioration or a failure caused by peeling-off or the like of a film due to a difference in thermal expansion coefficient of used materials, facilitate manufacturing work, and maintain stable performance for a long time in a solid electrolyte type fuel cell of laminated constitution.

CONSTITUTION: Three kinds of materials, i.e., a thin film 11 made of palladium metal having hydrogen permeability, a solid electrolyte film 12 having proton conductivity of hydrogen gas and an air electrode film 13 are laminated in order, thus obtaining a fuel cell. Since one kind of material is the thin film 11 made of not ceramic but palladium metal, it is easy to restrain a crack from being generated and the film from being peeled off in manufacturing or in use at a high temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-345762

(43)公開日 平成4年(1992)12月1日

(51)Int.Cl. <sup>s</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9062-4K		
8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-118962

(22)出願日 平成3年(1991)5月24日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 松島 敏雄

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 尾形 努

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

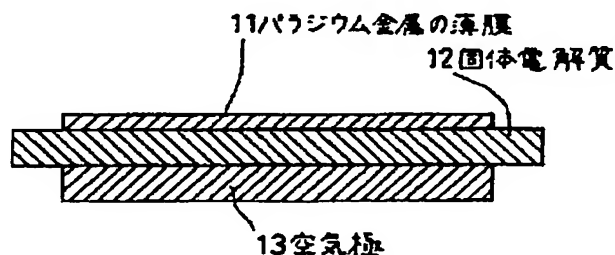
(74)代理人 弁理士 志賀 富士弥

(54)【発明の名称】 ガス分離膜式燃料電池

(57)【要約】

【目的】 積層構成の固体電解質型燃料電池において、使用材料の熱膨張率の差によって発生する膜の剥離等による劣化や故障を抑制し、製造を容易にするとともに安定した性能を長期間にわたって維持する。

【構成】 水素透過性を有するパラジウム金属の薄膜11、水素ガスのプロトン導電性を有する固体電解質12の膜、空気極13の膜の3種の材料を順次積層して燃料電池を構成する。このように、材料の一種をセラミックではなくパラジウム金属の薄膜11とすることにより、製造時および高温条件下で使用する際のクラックの発生や膜の剥離等を抑制し易くする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス透過性を有する金属膜、前記ガスのイオン化物の導電性を有する膜、および前記ガスと対となって酸化還元反応を進行させるガスのイオン導電性を有する膜の3つの膜を順次積層することで構成されることを特徴とするガス分離膜式燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池に関し、特にガス分離膜式燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電解質を介して酸化剤と被酸化剤との酸化還元反応を進行させて電気を取り出すものである。通常、酸化剤としては酸素、被酸化剤としては水素が用いられている。燃料電池は、使用する電解質の種類によって、幾つかの種類に分類されており、固体物質を電解質に使用したものは固体電解質型燃料電池（以下SOFCと略称で示す）と称されている。このSOFCの概念は、図3のようなものである。すなわちSOFCは、固体電解質1に例えば、酸素イオン導電性を有する安定化ジルコニアのような物質が使用され、一方の表面に空気極2（酸化剤が供給される極、通常酸化剤には空気中の酸素が使用されるので、このように称する）、他方に燃料極3（酸化される物質は、通常水素であるが通称してこのように称する）を設けて構成されている。一般的に、空気極2には、 $\text{LaSrMnO}_3$ 等のペロブスカイト系結晶構造の酸化物導電材料、燃料極3には $\text{Ni} + \text{ZrO}_2$ サーメットが使用される。

【0003】 このように燃料電池を構成し、各極に各々、空気と燃料ガス（水素、一酸化炭素）を流すと、空気極2では、 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ 、燃料極3では $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応が生じ、この時発生した電子が燃料極2から空気極3に移動し、電気を取り出される。同時に、固体電解質1を通して燃料極3に到達した酸素イオンが水素イオンと反応して燃料極3側に水を生じる。

【0004】 このような固体物質を電解質に使用して燃料電池を構成するためには、内部抵抗を小さくする必要があり、固体電解質1を始め各部を薄く緻密な膜状に加工する必要がある。それと同時に、動作温度を高くして電子導電性、イオン導電性を大きくすることも必要である。このように従来のSOFCは、薄く加工した3種類（固体電解質1、空気極2、燃料極3）のセラミック材料を密着させた状態で積層して構成されている。さらに、所定の出力を得るために発電モジュールを構成する際には、インタコネクタを介して上記構成の燃料電池が単位発電セルとして積み重ねられ、一括して焼成する方法が採られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のSO

FCが安定した性能を長期間にわたって維持するためには、それぞれセラミック材料からなる固体電解質1、空気極2、燃料極3の各層の積層状態が初期のまま安定に維持されることが重要である。

【0006】 しかしながら、上記従来の技術によるSOFCでは、それら3つの各層の材料の熱膨張率には差があるため、1000℃と言う高温で長期間使用すると熱膨張率差によって積層した膜が剥離し、性能が低下したり故障したりするという問題点があった。また、3種類の材料を組み重ねた状態のままで一括して焼成する方法によって発電モジュールを作製する場合、各材料の線膨張率は必ずしも同一ではないので焼成中や焼成後にもクラックが発生するなどの問題があり、作製そのものも非常に困難であった。

【0007】 本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、使用材料の熱膨張率に差によって発生する剥離等による劣化や故障を抑制し、作製を容易にするとともに安定した性能を長期間にわたって維持できる積層構成のガス分離膜式燃料電池を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明のガス分離膜式燃料電池においては、ガス透過性を有する金属膜、前記ガスのイオン化物の導電性を有する膜、および前記ガスと対となって酸化還元反応を進行させるガスのイオン導電性を有する膜の3つの膜を順次積層することで構成されることを特徴としている。

## 【0009】

【作用】 本発明のガス分離膜式燃料電池では、対となって酸化還元反応を進行させるガスのうちの一方のガスのイオン化物の導電性を有する膜を電解質とし、この膜の両側に形成する電極の一方をセラミック材料ではなくガス透過性を有する金属膜とする。このように一層を金属膜とすることにより、複数の材料を積層して燃料電池を作製する際あるいはそれを高温条件下で使用する際などに材料の線膨張率差に基づくクラックの発生や膜の剥離等を抑制し易くしている。

## 【0010】

【実施例】 以下、本発明の実施例を、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】 図1は本発明の第1の実施例の構成を示す断面図である。本実施例の構成部分として、11は水素透過性を有するパラジウム金属の薄膜、12はプロトン導電性を有する固体電解質の膜、13は空気極の膜である。本実施例は、これらの3種の膜を順次積層することにより構成する。固体電解質12としては、プロトン導電性を有する物質として、 $\text{SrCeO}_3$ や $\text{BaCeO}_3$ を主体とするペロブスカイト型酸化物（文献「IWAHARA等、J. Electrochem. Soc. 135, p. 523 (1988)」）を使用する。また、空

3

気極13には従来の $\text{LaSrMnO}_3$ 等のペロブスカイト系結晶構造の酸化物導電材料を使用する。

【0012】本実施例の具体的な作製方法としては、まず、固体電解質11の薄膜(20~200 $\mu\text{m}$ )をテープキャスト法で作製した後、やはりテープキャスト法で作製した空気極(20~200 $\mu\text{m}$ )を張り合わせて焼結する。次に、この薄膜の固体電解質12側に、真空蒸着法によってパラジウム金属の薄膜11を形成する。

【0013】以上のように構成した第1の実施例の動作および作用を述べる。

【0014】パラジウム金属膜11は、水素透過性をもった膜であり、その透過メカニズムとしては膜表面で水素分子がプロトンに解離し金属中を拡散することで移動するものである。なお、この金属の融点はSOFCの通常の運転温度(約1000℃)以上であるので、このような電極を使用しても、従来と同様の運転条件で使用可能である。したがって、本実施例の燃料電池を1000℃程度の高温条件下におき、この薄膜11から構成された燃料電池に水素ガスを供給すると、水素は電子を放出してプロトンを生じ、金属中を拡散して固体電解質12に到達する。その後、固体電解質12中を移動し、空気極13の表面に達する。ここで、空気極13に供給された酸素ガスから発生した酸素イオンと反応し、水を生成する。このような一連の過程によって電気が発生する。

【0015】従来のSOFCでは、3種類(固体電解質、空気極、燃料極)のセラミック材料を積層し、さらに積み重ねた状態で焼成して作製する際の焼成中、焼成後のクラックの発生や、高温下での使用中の膜の剥離等の問題が、3種類のセラミック材料の熱による線膨張率が必ずしも同一でないことに起因していた。しかし、本実施例によるSOFCでは、固体電解質12を挟む一方の電極がセラミックでは無く金属の薄膜11で形成されている。従って、クラックの発生や膜の剥離を防止する際に、対策を施すべき材料が一種削減され、複数の材料を積層したSOFCにおいて、線膨張率差に基づくクラックの発生や膜の剥離等による劣化・故障の抑制が容易となる。従って、従来のSOFCが内在していた製造時や使用中の種々の問題を一気に解決することが出来る。

【0016】次に、本発明の第2の実施例を述べる。図2はその構成を示す断面図である。上記第1の実施例では水素分子の解離によるプロトンが電荷移動体であったのに対し、本実施例は酸素イオンを電荷移動体としたものである。本実施例の構成部分として、14は燃料極、15は酸素イオン導電性を有する固体電解質、16は酸素透過性を有する銀金属の薄膜である。本実施例は、これら3種の膜を順次積層することにより構成する。固体電解質15としては、酸素イオンが電荷移動体であるので、従来と同様に酸素イオン導電性を有する安定化ジルコニアのような物質が使用される。また、燃料極14も従来のSOFCと同じ作用があれば良いので、 $\text{Ni} + \text{Z}$

4

$\text{rO}_2$ サーメットが使用される。

【0017】本実施例の具体的な作製方法としては、第1の実施例と同様に、まず固体電解質15の薄膜(20~200 $\mu\text{m}$ )をテープキャスト法で作製した後、やはり燃料極14をテープキャスト法で作製し(20~200 $\mu\text{m}$ )、これらを張り合わせて焼結する。次に、この薄膜の固体電解質15側に、真空蒸着法によって銀金属の薄膜16を形成する。

【0018】このように作製された発電セルの動作は、以下の通りである。即ち、高温条件下において、燃料極14には水素ガスを、銀金属の薄膜16から構成された空気電極には酸素ガスを供給すれば、電荷移動体は酸素イオンであるので、従来のSOFCと同様のメカニズムによって発電が進行する。ただし、銀は融点が900℃近辺であるので運転温度は銀の融点以下とする必要がある。運転温度が低いと固体電解質15の抵抗が大きくなるので、この場合、発電セルの構成上支障の無い範囲で固体電解質15の膜は薄くする。

【0019】本実施例も、燃料電池を構成する3種の材料のうち一種が金属であるため、第1の実施例と同様に製造時や使用中におけるセラミックの線膨張率の差に基づくクラックの発生や膜の剥離による劣化・故障の抑制が容易となる。

【0020】なお、上記実施例においてパラジウム金属の薄膜11または銀金属の薄膜16は本発明のガス透過性を有する金属膜の例であり、同じく上記実施例におけるプロトン導電性を有する固体電解質12の膜または酸素イオン導電性を有する固体電解質15の膜が本発明における上記ガスのイオ化物の導電性を有する膜の例であり、同じく上記実施例における空気極13または燃料極14が本発明の上記のガスと対となって酸化還元反応を進行させるガスのイオン導電性を有する膜の例である。

【0021】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明のガス分離膜式燃料電池によれば、一方の電極がセラミックではなく金属膜から形成されているので、複数の材料を積層してSOFCを作製する際あるいはそれを高温条件下で使用する際に材料の熱膨張率差に基づくクラックの発生や膜の剥離等が抑制し易くなり、製造が容易になる利点と、それに基づく性能の劣化や故障を抑制できる利点が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を示す断面図

【図2】本発明の第2の実施例を示す断面図

【図3】固体電解質型燃料電池の概念を示す断面図

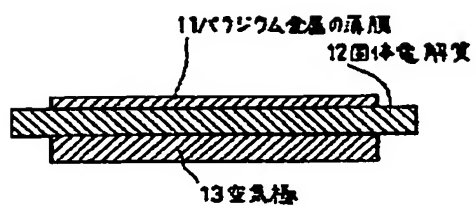
【符号の説明】

11…水素透過性を有するパラジウム金属の薄膜、12…プロトン導電性を有する固体電解質、13…空気極、14…燃料極、15…酸素イオン導電性を有する固体電解質、16…酸素透過性を有する銀金属の薄膜。

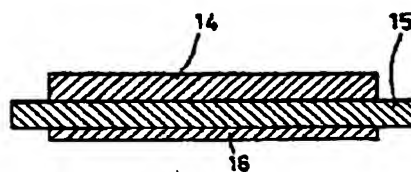
(4)

特開平4-345762

【図1】



【図2】



【図3】

